

Rec'd PCT/PTO 16 JUN 2005

PCT/JPC3/17024

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

26.12.03

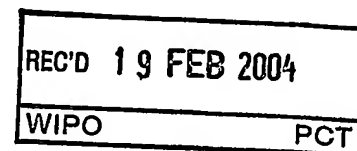
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年12月27日

出願番号  
Application Number: 特願2002-379008  
[ST. 10/C]: [JP 2002-379008]

出願人  
Applicant(s): 三井金属鉱業株式会社

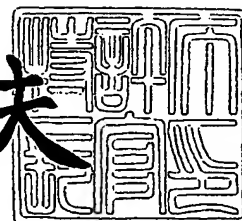


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 M0228

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C22C 5/00  
H01M 4/38

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社  
総合研究所内

【氏名】 向井 大輔

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社  
総合研究所内

【氏名】 安田 清隆

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社  
総合研究所内

【氏名】 和田 充弘

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社  
総合研究所内

【氏名】 田平 泰規

【特許出願人】

【識別番号】 000006183

【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076532

【弁理士】

【氏名又は名称】 羽鳥 修

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013398

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9716025

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素吸蔵合金

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素吸蔵量 (H/M) の変化に伴って相変化を有する水素吸蔵合金であって、上記水素吸蔵量 (H/M) が 0.30～0.70 の領域において単相であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項 2】 上記水素吸蔵量 (H/M) が 0.40～0.60 の領域である請求項 1 記載の水素吸蔵合金。

【請求項 3】 ハイブリッド電気自動車用及び高出力用ニッケル-水素二次電池の負極に用いられる請求項 1 又は 2 記載の水素吸蔵合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素吸蔵合金に関し、詳しくは電池に用いたときに出力特性や充電受入性が良好であり、また割れが少なく寿命特性が良好である水素吸蔵合金に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、ニッケル-カドミウム蓄電池に代わる高容量アルカリ蓄電池として、水素吸蔵合金を負極に用いたニッケル-水素蓄電池（二次電池）が注目されている。

【0003】

ニッケル-水素電池は、現在すでに、小型又は携帯型の各種機器類に民生用電源として用いられるのみならず、ハイブリッド電気自動車（EV: Electric Vehicle）等に用いられる大型電池への適用が実用化に至っている。

【0004】

ニッケル-水素電池の負極に用いられる水素吸蔵合金として開発されている主な合金系は、 $\text{LaNi}_5$ 等の $\text{CaCu}_5$ 型の結晶構造を有する $\text{AB}_5$ 型水素吸蔵合金、 $\text{ZrV}_{0.4}\text{Ni}_{1.5}$ 等のラーベス相構造を有する $\text{AB}_2$ 型水素吸蔵合金が挙げ

られる。近年においては、実用電池としてAB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金が主流となっている。

#### 【0005】

AB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金としてのLaNi<sub>5</sub>は電極寿命が短く、実用に耐える製品とはなり得ない。そこで、Laに代えて希土類元素の混合物であるMm（ミッシュメタル）を用い、さらにNiの一部をCoで置換した水素吸蔵合金は耐食性が改善されることが知られている。

#### 【0006】

そして、AB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金として最も汎用されている組成は、Niの一部をさらにMnとAlで置換したMm-Ni-Co-Mn-Al系の水素吸蔵合金である（例えば特許文献1及び2参照）。

#### 【0007】

しかし、従来用いられているAB<sub>2</sub>型及びAB<sub>5</sub>型の水素吸蔵合金にあっては、長期に亘って高出力は得られず、特にハイブリッド電気自動車（EV:Electric Vehicle）等の大型電池への適用には充分ではない。また水素吸蔵合金に割れが生じてしまうという問題もある。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特開2001-40442号公報

##### 【特許文献2】

特開2001-348636号公報

#### 【0009】

従って、本発明の目的は、電池に用いたときに出力特性や充電受入性が良好であり、また割れが少なく、寿命特性が良好である、特にハイブリッド電気自動車及び高出力用等の大型電池に用いられる水素吸蔵合金を提供することにある。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、検討の結果、上記ハイブリッド電気自動車及び高出力用等の大型電池の水素吸蔵量の使用領域で单相を呈する水素吸蔵合金が上記目的を達成し

得ることを知見した。

#### 【0011】

本発明は、上記知見に基づきなされたもので、水素吸蔵量（ $H/M$ ）の変化に伴って相変化を有する水素吸蔵合金であって、上記水素吸蔵量（ $H/M$ ）が0.30～0.70の領域において単相であることを特徴とする水素吸蔵合金を提供するものである。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

本発明の水素吸蔵合金は、水素吸蔵量（ $H/M$ ）の変化に伴って相変化を有する水素吸蔵合金である。例えば水素吸蔵量の増加に伴って、 $\alpha$ 相→ $\alpha$ 相と $\beta$ 相の混在相→ $\beta$ 相と相変化する水素吸蔵合金である。従って、アモルファスのような相変化を有しない水素吸蔵合金は含まれない。ここでいう $\alpha$ 相とは水素が合金中に固溶した構造をもった相であり、 $\beta$ 相とは $\alpha$ 相とは違った結晶構造をもった相のことをいっているのであり、いわゆる水素化物相のことではなく、別の固溶体相である。具体的には実施例1の場合は、 $\alpha$ 相は六方晶構造を有する固溶体相、 $\beta$ 相は三方晶構造を有する固溶体相を意味する。

#### 【0013】

本発明の水素吸蔵合金は、上記水素吸蔵量（ $H/M$ ）が0.30～0.70、好ましくは0.40～0.60の領域において単相を有する。ここでいう単相とは、単一な固溶体のことであるが、100%である必要はなく、80%以上が単相であればよい。単相が80%以上であれば、ハイブリッド電気自動車（HEV）での高出力充電あるいは放電時に合金が結晶構造変化することなく水素を貯蔵あるいは放出することができ、合金が割れないばかりか、相変化のエネルギーも要さないため特性が良好となる。

#### 【0014】

上記について図面に基づいて説明する。図1は、本発明の水素吸蔵合金のPCT（水素吸放出特性）曲線であり、図2は、比較水素吸蔵合金のPCT（水素吸放出特性）曲線である。

## 【0015】

図1において、本発明の水素吸蔵合金は、水素吸蔵量の増加に伴って、 $\alpha$ 相から $\alpha$ 相と $\beta$ 相の混在相に変化する。この混在相は水素吸蔵量が0.10～0.30の領域である。さらに水素吸蔵量の増加に伴って、水素吸蔵合金は、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の混在相から $\beta$ 相に変化する。この $\beta$ 相は0.30以上で出現し、少なくとも0.30～0.70の領域に存在する。

## 【0016】

一方、図2において、比較水素吸蔵合金は、上記した本発明の水素吸蔵合金と同様に、 $\alpha$ 相から $\alpha$ 相と $\beta$ 相の混在相に変化する。この混在相は水素吸蔵量が0.40～0.55の領域である。さらに水素吸蔵量の増加に伴って、水素吸蔵合金は、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の混在相から $\beta$ 相に変化する。この $\beta$ 相は0.55以上である。従って、水素吸蔵量が0.30～0.70の領域では、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相との混在相と $\beta$ 相の領域が併存することになる。

## 【0017】

図2に示されるような実施したものの中で代表的な比較水素吸蔵合金のPCT曲線とX線プロファイルを図3及び図4に各々示す。図4に図示されるように、図3の<00>、<01>、<03>においては $\alpha$ 相のみが存在し、<08>においては $\alpha$ 相と $\beta$ 相の混在相が存在し、<12>、<19>においては $\beta$ 相のみが存在する。つまり、この比較水素吸蔵合金では、水素吸蔵量が0.4（上記<08>）では $\alpha$ 相と $\beta$ 相の混在相が存在することになる。

## 【0018】

本発明の水素吸蔵合金は、上述したように、水素吸蔵量（H/M）が0.30～0.70の領域において单相を有する。このような水素吸蔵合金を製造するには、合金組成を厳密に特定し、かつ鑄造条件や熱処理条件等の製造条件を合金組成に合わせて選択、制御することによって得られる。具体的には、Mm（La 20重量%）Al 0.32Mn 0.36C 0.40Ni 4.07の合金組成のものを一定条件の鑄型鑄造法によって製造し、さらに一定条件で熱処理した水素吸蔵合金等が挙げられる。

## 【0019】

本発明の水素吸蔵合金は、水素吸蔵量が一定の範囲において単相を呈することから、この範囲で電池に用いたときの出力特性や充電受入性が良好であり、また割れが少ないことから、特にハイブリッド電気自動車等の大型電池の負極に用いられる。

#### 【0020】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例等に基づき具体的に説明する。

#### 【0021】

##### 〔比較例1〕

Mm、Ni、Mn、Al及びCoを合金組成でMm (La11重量%) Ni<sub>3.55</sub>Mn<sub>0.40</sub>Al<sub>0.30</sub>Co<sub>0.75</sub> (AB5.00) となるように、各水素吸蔵合金原料を秤量、混合し、その混合物をルツボに入れて高周波溶解炉に固定し、 $10^{-4}$ Torr以下まで真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気中で加熱溶解した後、水冷式銅鑄型に流し込み、1430℃で鑄造を行い、合金を得た。さらに、この合金をアルゴンガス雰囲気中で、1060℃、3時間熱処理を行い、水素吸蔵合金を得た。

#### 【0022】

この水素吸蔵合金の水素吸蔵合金量に対する $\beta$ 相の含有割合を示すグラフを図5に示す。図5から明らかなように、比較例1の水素吸蔵合金は、水素吸蔵量が0.3～0.7の領域において $\beta$ 相の含有割合に急激な増加がみられることから、この領域では $\beta$ 相のみの単相でないことが判る。

#### 【0023】

##### 〔実施例1〕

Mm、Ni、Mn、Al及びCoを合金組成でMm (La20重量%) Ni<sub>4.07</sub>Mn<sub>0.36</sub>Al<sub>0.32</sub>Co<sub>0.40</sub> (AB5.15) となるように、各水素吸蔵合金原料を秤量、混合し、その混合物をルツボに入れて高周波溶解炉に固定し、 $10^{-4}$ Torr以下まで真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気中で加熱溶解した後、水冷式銅鑄型に流し込み、1430℃で鑄造を行い、合金を得た。さらに、この合金をアルゴンガス雰囲気中で、1080℃、3時間熱処理を行い、水素吸蔵合金



を得た。

#### 【0024】

この水素吸蔵合金の水素吸蔵合金量に対する $\beta$ 相の含有割合を示すグラフを図6に示す。図6から明らかなように、実施例1の水素吸蔵合金は、水素吸蔵量が0.3～0.7の領域において $\beta$ 相の含有割合はほとんど変化しないことから、この領域では $\beta$ 相のみの単相であることが判る。

#### 【0025】

##### [比較例2]

Mm、Ni、Mn、Al及びCoを合金組成でMm (La 20重量%) Ni<sub>4</sub>.07Mn<sub>0.36</sub>Al<sub>0.32</sub>Co<sub>0.40</sub> (AB5.15) となるように、各水素吸蔵合金原料を秤量、混合し、その混合物をルツボに入れて高周波溶解炉に固定し、 $10^{-4}$ Torr以下まで真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気中で加熱溶解した後、1450℃で回転数1500rpmで回転してあるCu製水冷ロールに鋳湯し、溶湯を冷却飛散させて、鱗片状の水素吸蔵合金を得た。さらに、この合金をアルゴンガス雰囲気中で、1080℃、3時間熱処理を行い、水素吸蔵合金を得た。

#### 【0026】

この水素吸蔵合金の水素吸蔵合金量に対する $\beta$ 相の含有割合を示すグラフを図7に示す。図7から明らかなように、比較例2の水素吸蔵合金は、水素吸蔵量が0.3～0.7の領域において $\beta$ 相の勧誘割合に急激な増加がみられることから、この領域では $\beta$ 相のみの単相でないことが判る。

#### 【0027】

##### [特性評価]

実施例1及び比較例1～2で得られた水素吸蔵合金について、下記に示す方法によって試験セルの作製及び単極特性評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0028】

##### <試験セルの作製>

平均粒径45ミクロンに調整した水素吸蔵合金粉末を、ニッケル粉末及びポリエチレン粉末と共に所定量混合し、得られた混合粉をプレスして直径15mmのペレット電極を作製して負極とし、開放型試験セルを作製し、充放電装置に接続

した。

### 【0029】

#### <単極特性評価>

##### 1) 初期活性化試験

- ・充電 0.2C-120%; 放電 0.2C-0.7V カット
- ・サイクル: 20 サイクル
- ・温度: 25℃

##### 2) パルス放電特性

活性化試験終了 20 サイクル後、充電 0.2C-120%; 放電-放電深度 50% 0.5h 休止後、2C-10S の電圧値 (温度: 0℃)

##### 3) 活性度

開放型セルにおいて、活性化試験中の 4~5、16~17 サイクル目に低温負荷 (0℃、1C) を与えた時の放電容量から算出される値。

- ・充電: 1C-120%; 放電: 1C-0.7C カット (温度 0℃)
- ・サイクル: 100 サイクル

$$(\text{活性度}) = (5 \text{ サイクル目の放電容量} / 17 \text{ サイクル目の放電容量}) \times$$

100

##### 4) 寿命試験

- ・充電: 1C-120%; 放電: 1C-0.7C カット (温度 25℃)
- ・サイクル: 100 サイクル
- ・電極寿命 (残存率)

上記寿命試験後、充電 0.2C-120%; 放電 0.2C-0.7V カット時の放電容量を測定し、活性化試験後の放電容量に対する比を容量残存率とした。

$$(\text{容量残存率}) = (100 \text{ サイクル後放電容量} / 20 \text{ サイクル後放電容量}) \times$$

100

表 1 においては、比較例 1 の残存率を 100 とした時の指数表示とした。

### 【0030】

【表1】

	単極特性		
	パルス/V	活性度/%	残存率/% ※
比較例1	1.10	36	100
実施例1	1.16	81	100
比較例2	1.11	52	100

※: 比較例1を100とした指数表示

## 【0031】

表1の結果から明らかなように、実施例1は比較例1～2に比べて、単極特性（パルス放電特性、活性度）において優れている。

## 【0032】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の水素吸蔵合金は、電池に用いたときに一定の範囲において出力特性や充電受入性が良好であり、また割れが少ないことから、特にハイブリッド電気自動車及び高出力用等の大型電池の負極としての用途に好適である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

図1は、本発明の水素吸蔵合金のPCT（水素吸放出特性）曲線である。

## 【図2】

図2は、比較水素吸蔵合金のPCT（水素吸放出特性）曲線である。

## 【図3】

図3は、比較水素吸蔵合金のPCT（水素吸放出特性）曲線である。

## 【図4】

図4は、図3に示すPCT曲線の各水素吸蔵量のX線プロファイルを示す図である。

## 【図5】

図5は、比較例1における水素吸蔵合金量に対する $\beta$ 相の含有割合を示すグラ

フである。

【図 6】

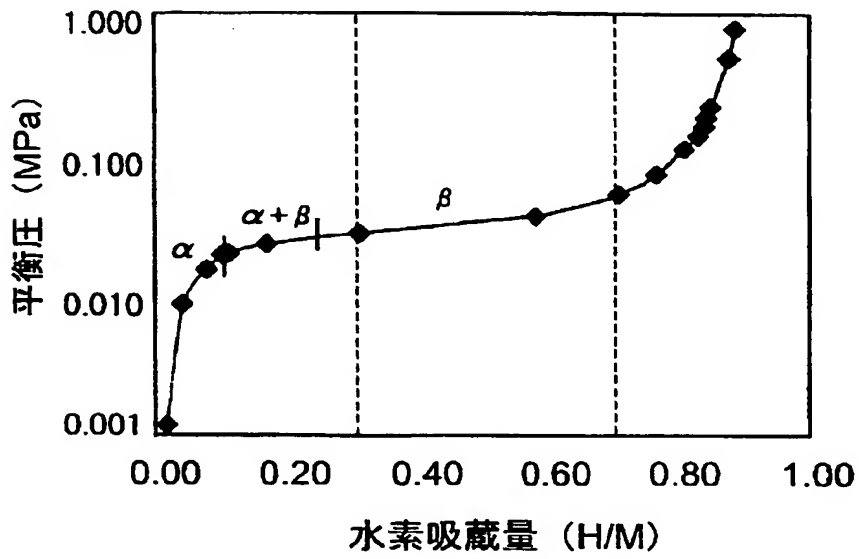
図 6 は、実施例 1 における水素吸蔵合金量に対する  $\beta$  相の含有割合を示すグラフである。

【図 7】

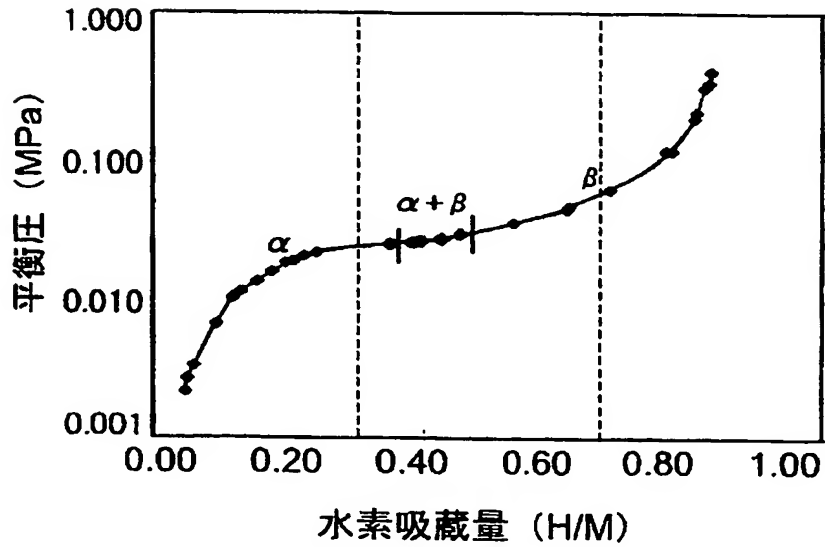
図 7 は、比較例 2 における水素吸蔵合金量に対する  $\beta$  相の含有割合を示すグラフである。

【書類名】 図面

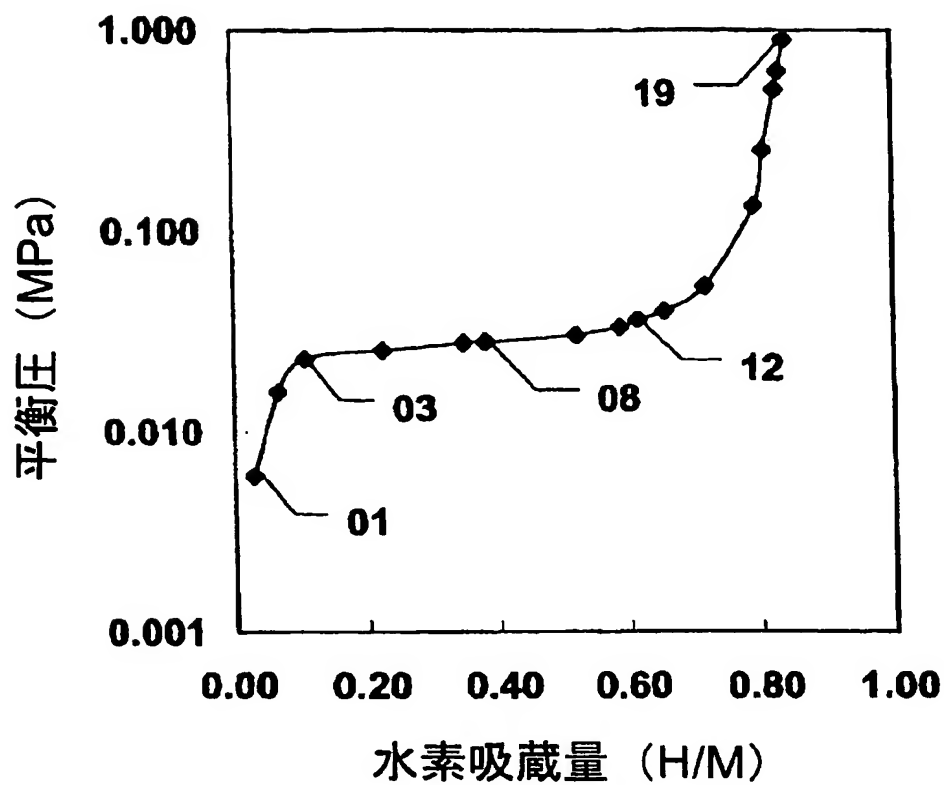
【図 1】



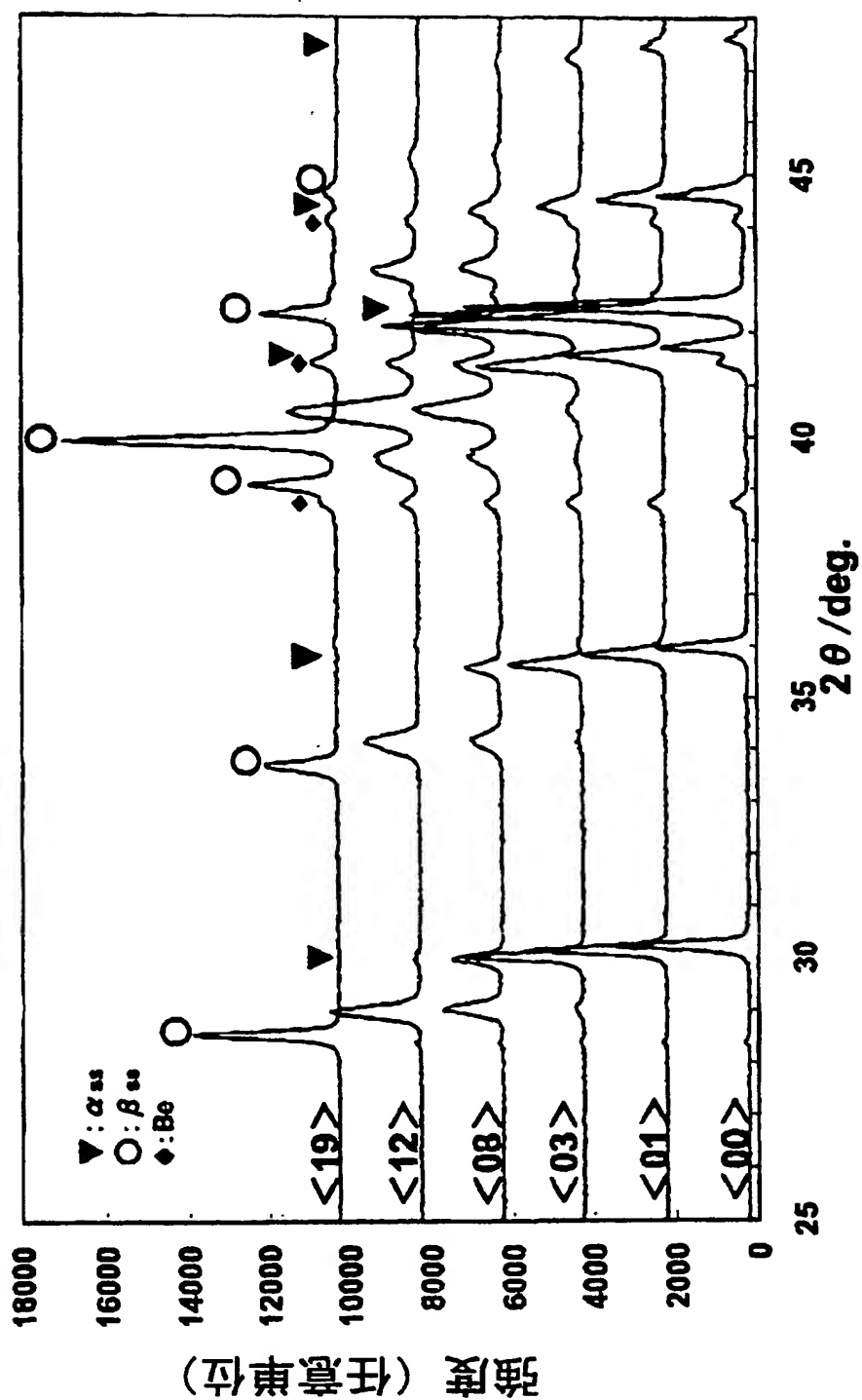
【図 2】



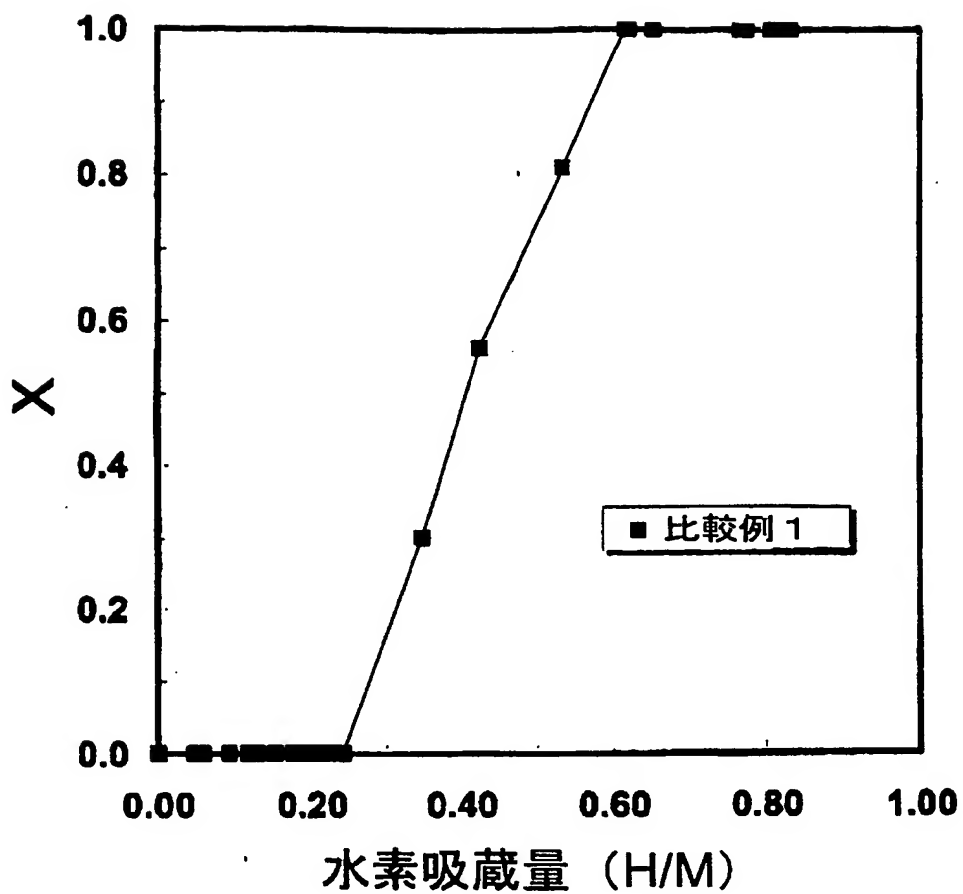
【図3】



【図 4】



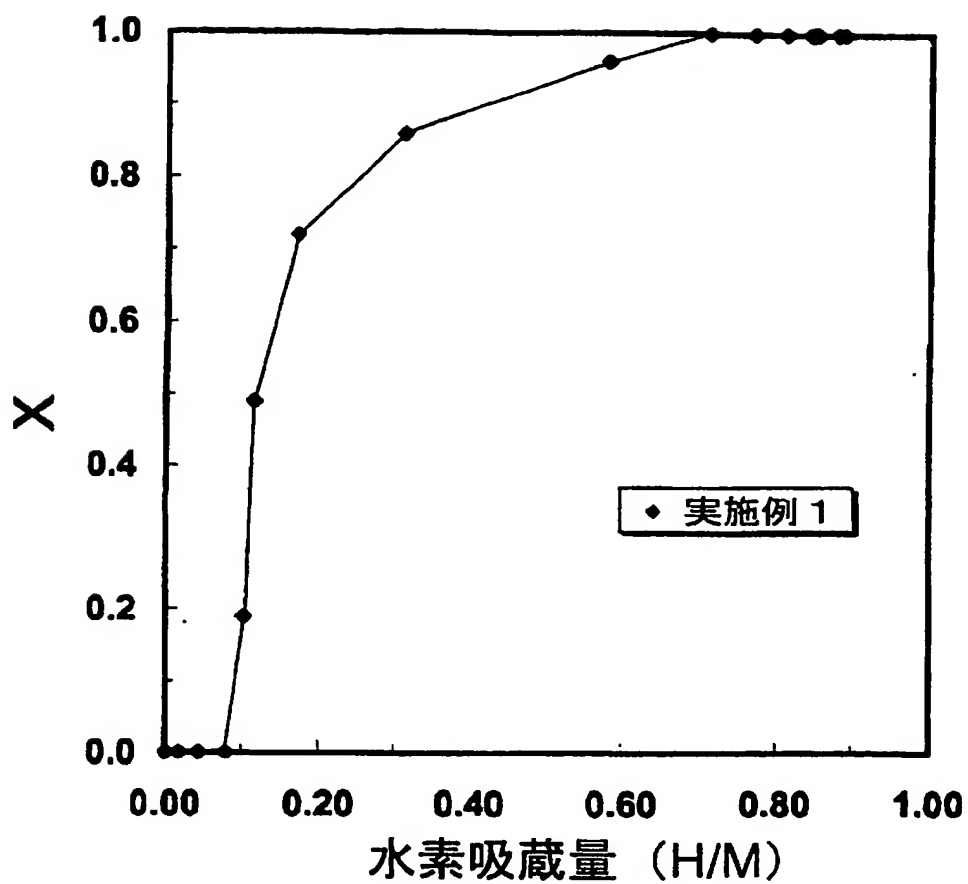
【図 5】



X:wt fraction( $\beta$  ss)

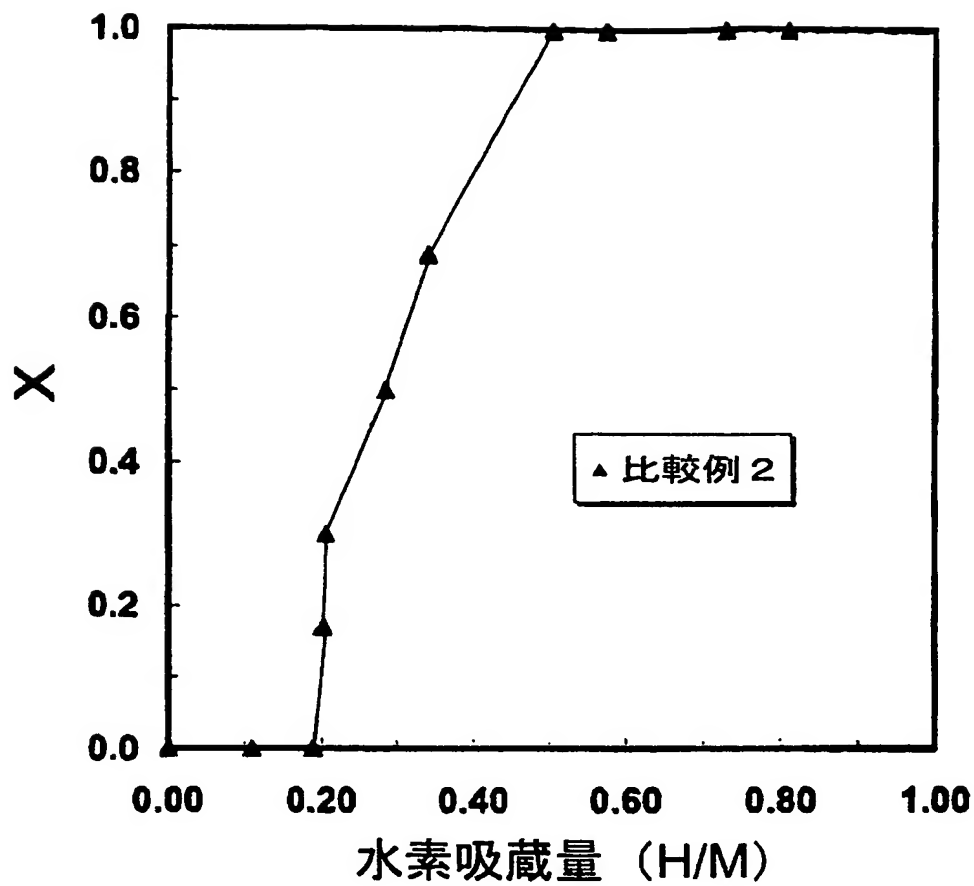


【図 6】



X:wt fraction( $\beta$  ss)

【図 7】



X:wt fraction( $\beta$  ss)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池に用いたときに出力特性や充電受入性が良好であり、また割れが少なく、特にハイブリッド電気自動車及び高出力用等の大型電池に用いられる水素吸蔵合金を提供すること。

【解決手段】 水素吸蔵量 ( $H/M$ ) の変化に伴って相変化を有する水素吸蔵合金であって、上記水素吸蔵量 ( $H/M$ ) が  $0.30 \sim 0.70$  の領域において単相であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【選択図】 図 1

特願 2002-379008

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006183]

1. 変更年月日

1999年 1月12日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都品川区大崎1丁目11番1号

氏 名

三井金属鉱業株式会社